

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-72499

(P2001-72499A)

(43)公開日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	A 4 G 0 7 7
C 0 1 B 35/14		C 0 1 B 35/14	
C 3 0 B 9/12		C 3 0 B 9/12	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願2000-194989(P2000-194989)

(22)出願日 平成12年6月28日(2000.6.28)

(31)優先権主張番号 特願平11-184451

(32)優先日 平成11年6月29日(1999.6.29)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 佐々木 孝友

大阪府吹田市山田西2-8, A-9-310

(72)発明者 森 勇介

大阪府交野市私市8-16-9

(72)発明者 吉村 政志

広島県福山市延広町2-10

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

Fターム(参考) 4G077 AA01 BE12 CC01 EA02 EC07

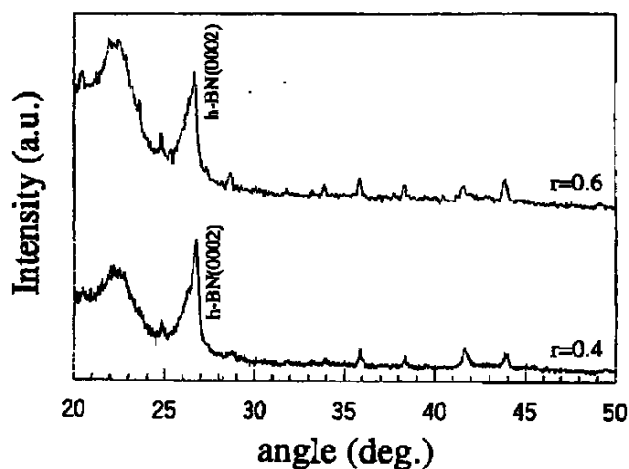
LA01 LA05

(54)【発明の名称】 六方晶窒化ホウ素単結晶の育成方法

(57)【要約】

【課題】 従来の1800℃よりもはるかに低い反応加熱温度にて、より大型サイズのh-NB単結晶の育成を可能とする。

【解決手段】 ホウ素と窒素原料とをナトリウムの存在下に密閉状態において加熱してバルク状六方晶窒化ホウ素単結晶を育成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素単体と窒素源材料とをナトリウムの存在下に密閉状態において加熱してバルク状六方晶窒化ホウ素単結晶を育成することを特徴とする六方晶窒化ホウ素単結晶の育成方法。

【請求項2】 ホウ素とナトリウム窒素化合物とを加熱する請求項1の育成方法。

【請求項3】 ナトリウム窒素化合物が NaN_3 である請求項2の育成方法。

【請求項4】 反応系に供給される原材料が、次式

$$r = \text{NaN}_3 / (\text{NaN}_3 + \text{B})$$
で表される r 値(mol/mol)として、0.3～0.8の範囲である請求項3の育成方法。

【請求項5】 700℃以上の温度において加熱する請求項3の育成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、六方晶窒化ホウ素単結晶の育成方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、電子材料、機械材料等として有用なバルク状の六方晶窒化ホウ素を比較的低温の条件下に効果的に育成することのできる新しい方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、 SP^2 結合による平面的なグラファイト構造をもつ安定相を構成するものであって、その単結晶は、電気絶縁性に優れ、低誘電率で、耐熱性、化学的安定性にも優れ、しかも潤滑性も良好であることから、電子材料、さらには機械材料として期待されているものである。

【0003】このような優れた特徴のある六方晶窒化ホウ素(h-BN)のバルク状単結晶(薄膜と区別される)においては、これを結晶育成することは極めて難しく、これに関する報告はほとんど見当らない。これは、六方晶窒化ホウ素(h-BN)は高温まで気化しにくく、容易に溶解しないことと、ホウ素は気化し難く、しかも六方晶窒化ホウ素(h-BN)育成のための適当なフラックスが見出されていないことに理由があった。

【0004】従来では、六方晶窒化ホウ素の焼結体をSi粉末とホウ素(B)粉末とともに加熱して育成する方法が知られていた。しかしながら、この従来の育成方法の場合には、1800℃という極めて高温での加熱が必要であって、しかも大型の単結晶を得ることは実質的に不可能であった。実際にこれまでに得られている単結晶のサイズはミクロン(μm)レベルに満たない微細なものにすぎなかった。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の限界を克服して、従来に比べてはるかに低い温度において、より大型のバルク状単結晶を育成する

ことのできる、六方晶窒化ホウ素(h-BN)単結晶の新しい育成方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記のとおり課題を解決するものとして、第1には、ホウ素単体と窒素源材料とをナトリウムの存在下に密閉状態において加熱してバルク状六方晶窒化ホウ素単結晶を育成することを特徴とする六方晶窒化ホウ素単結晶の育成方法を提供する。

【0007】また、この出願の発明は、第2には、ホウ素とナトリウム窒素化合物とを加熱する育成方法を、第3には、ナトリウム窒素化合物が NaN_3 である育成方法を、第4には、反応系に供給される原材料が、次式

$$r = \text{NaN}_3 / (\text{NaN}_3 + \text{B})$$
で表される r 値(mol/mol)として、0.3～0.8の範囲である育成方法を、第5には、700℃以上の温度において加熱する育成方法をも提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、この発明の育成方法によって、従来の1800℃という加熱温度よりもはるかに低い1000℃未満の、たとえば700℃という温度においてもバルク状単結晶の育成を可能とし、育成された単結晶のサイズレベルもミクロン(μm)以上のより大型のものとなることができる。

【0009】そこで以下に、この発明の実施の形態について説明する。まず、この発明の育成方法においては、原料物質としては、ホウ素(B)単体と、窒素源材料を用いる。そして、これら原料物質は、ナトリウム(Na)の存在下に反応させることになる。つまり、反応系には、

<A> ホウ素(B)単体

 窒素源材料

<C> ナトリウム源材料

とが提供されることになる。

【0010】ここで、(B)窒素源材料は、ホウ素(B)と非反応性の各種の窒素化合物であってよく、また<C>ナトリウム源材料としての性格を持った固体、もしくは気体状の窒素化合物であってもよい。たとえば、より具体的には、アジ化ナトリウム(NaN_3)が好適なものの一つとして例示されるが、このもののように、<C>の性格を単一物として備えたものでもよい。

【0011】この発明の方法においては、ナトリウム(Na)は反応触媒として作用するものであって、反応形式としては、フラックス法として、特徴づけられるものである。反応系に供給される原材料等の使用割合については、例えば NaN_3 を用いる場合においては、 $r = \text{NaN}_3 / (\text{NaN}_3 + \text{B})$ として表される r 値(mol/mol)が、0.3以上、より好ましくは、0.3

～0.8, さらには0.4～0.7とするのが適当である。この範囲外にある場合には、良好な単結晶育成の条件となりにくく、また、 r の値が0.3未満の場合には六方晶窒化ホウ素(h-BN)の生成は難しくなる。

【0012】原材料としてNa源材料は、この発明の育成方法においては密閉状態において加熱することになる。この際の密閉状態は、たとえば、ステンレスチューブの金属製の、耐圧性密閉容器内に原材料等をいれることにより実現される。反応のための加熱温度は、1000℃未満でよく、NaN₃を用いる場合には、たとえば、反応系の温度が650℃以上、さらには700～900℃程度の範囲であってよい。650℃未満の温度では、六方晶窒化ホウ素(h-BN)の生成そのものが難しくなる。

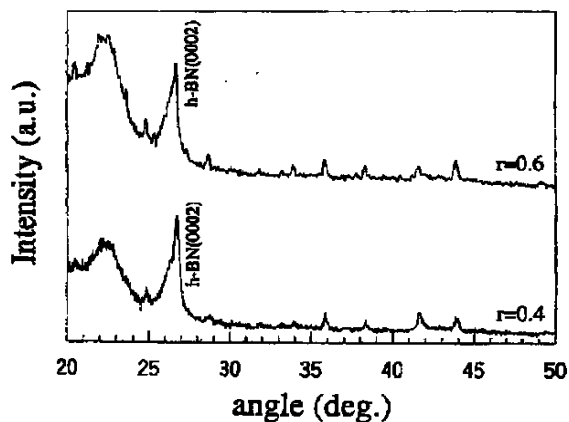
【0013】加熱による反応の時間は、特に限定的ではなく、原材料等の全体量との関係から定めることができ、たとえば、1～30時間程度の範囲が考慮される。そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明の育成方法について説明する。

【0014】

【実施例】(実施例1) B(ホウ素)単体と、アジ化ナトリウム(NaN₃)とを用い、前記の r の値が0.4および0.6の各々の比率のものを試料として、ステンレスチューブに入れて密閉した。

【0015】この密閉状態において、800℃の温度に加熱し、24時間保持した。ステンレスチューブ内の圧力は、NaN₃が全て分解したとして状態方程式から見積もった値では100atmであった。 r の値が0.4および0.6の各々の試料の場合に得られた結晶をX線回折分析した。その結果を図1に示した。

【図1】



【0016】いずれの場合も、六方晶窒化ホウ素(h-BN)単結晶に特有のh-BN(0002)回折ピークが26.700°において確認された。この値は、文献値の26.765°とよく一致していた。得られた結晶においてSEM観察したところ、h-BN特有の六角形状を有し、そのサイズは3～5μmであることが確認された。

【0017】一方、比較のために r の値が0.15および0.25のものについて各々同様に反応させてX線回折を行ったが、上記同様のX線回折ピークは確認されなかった。

(実施例2) 実施例1において、 r の値が0.4の場合の試料を用いて、700℃の温度に加熱して育成した。

【0018】得られた結晶についてX線回折を行ったところ、図2に示したように、h-BN(0002)のピークが800℃の場合と同様に確認された。一方、600℃の温度の場合には、図2に示したようにh-BN(0002)ピークは確認されなかった。

【0019】

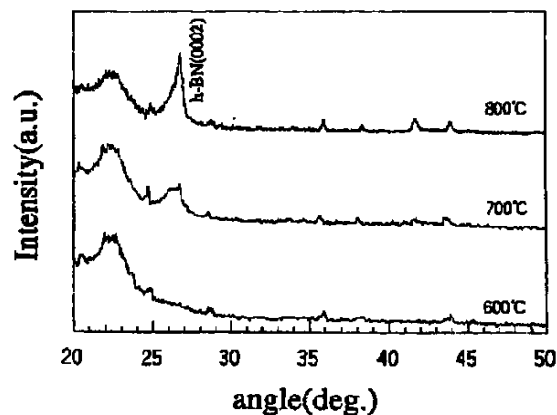
20 【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、従来に比べてはるかに低い反応温度においてバルク状の六方晶窒化ホウ素単結晶の育成を可能とし、しかもより大型のサイズの単結晶を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の場合のX線回折の結果を示した図である。

【図2】実施例2の場合のX線回折の結果を示した図である。

【図2】



PAT-NO: JP02001072499A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001072499 A
TITLE: GROWTH OF HEXAGONAL BORON
NITRIDE SINGLE CRYSTAL
PUBN-DATE: March 21, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SASAKI, TAKATOMO	N/A
MORI, YUSUKE	N/A
YOSHIMURA, MASASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP	N/A

APPL-NO: JP2000194989

APPL-DATE: June 28, 2000

PRIORITY-DATA: 11184451 (June 29, 1999)

INT-CL (IPC): C30B029/38 , C01B035/14 , C30B009/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To grow a bulky single crystal under a comparatively low temperature condition by heating single boron and a nitrogen source material in the presence of sodium in a hermetically sealed state.

SOLUTION: The nitrogen source material and the sodium is preferably sodium-nitrogen compound, and the sodium-nitrogen compound is preferably NaN_3 . The raw material to be fed to the reaction system preferably has 0.3-0.8 γ -value (mol/mol) represented by the equation $\gamma = \text{NaN}_3 / (\text{NaN}_3 + \text{B})$, and is preferably grown by heating the material to 700°C or more. The bulky single crystal can be grown even at 700°C of less than 1000°C, and a large scale single crystal having μm or more size level can be produced. The sodium acts as a reaction catalyst, and the reaction form is a flux method. The reaction is carried out by inserting the raw material or the like into a metallic, pressure-resistant and hermetically sealed vessel of a stainless tube. The heating temperature can be $<1,000^\circ\text{C}$, and when the NaN_3 is used, the temperature can be $\geq 650^\circ\text{C}$. The reaction time is determined from the relation of the whole amount, but is about 1-30 hr.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO